

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **06-349338**(43)Date of publication of application : **22.12.1994**

(51)Int.Cl.

H01B 5/14**B32B 9/00****B32B 15/08****C01G 15/00****C01G 19/00**(21)Application number : **05-138427**(71)Applicant : **TEIJIN LTD**(22)Date of filing : **10.06.1993**(72)Inventor : **MORISADA KAZUHIITO
HONJO KAZUHIKO
YAMAMOTO YUKITO
YATABE TOSHIKI****(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE LAMINATION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance durability and reliability of a transparent conductive lamination where a transparent conductive layer made of a transparent conductive metal oxide thin film is formed on an organic high molecular material.

CONSTITUTION: 0.5-2% in atomic composition ratio, of metal oxide of at least one kind selected from SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, and ZnO is added into a transparent conductive metal oxide thin film, thus obtaining a transparent conductive layer. Consequently, it is possible to realize an excellent sheet resistance value, excellent transparency and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3349194

[Date of registration] 13.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-349338

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 5/14	A			
B 3 2 B 9/00	A	8413-4F		
15/08	D			
C 0 1 G 15/00	B			
19/00	A			
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-138427

(22) 出願日 平成5年(1993)6月10日

(71) 出願人 000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(72) 発明者 森貞 和仁
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内
(72) 発明者 本庄 和彦
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内
(72) 発明者 山本 幸仁
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人
株式会社東京研究センター内
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電性積層体

(57) 【要約】

【目的】 透明導電性の金属酸化物薄膜からなる透明導電層を、有機高分子成形物上に形成してなる透明導電積層体における耐久性および信頼性の向上。

【構成】 透明導電層として、透明導電性の金属酸化物薄膜中に、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、MgO、ZnOから選ばれた少なくとも1種類の金属酸化物を、原子組成比で0.5～2%添加した物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明導電性の金属酸化物薄膜からなる透明導電層を、有機高分子成形物上に形成してなる透明導電積層体において、透明導電層が、透明導電性の金属酸化物薄膜中に、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO から選ばれた少なくとも 1 種類の金属酸化物を、原子組成比で 0.5～2% 添加した物であることを特徴とする透明導電性積層体。

【請求項 2】 透明導電性の金属酸化物薄膜中に添加する金属酸化物が、 TiO_2 であることを特徴とする請求項 1 記載の透明導電性積層体。

【請求項 3】 透明導電性の金属酸化物薄膜が、主としてインジウム金属酸化物 (In_2O_3) からなることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【請求項 4】 透明導電性の金属酸化物薄膜が、主としてスズ金属酸化物 (SnO_x 、ただし $1 \leq x \leq 2$) からなることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【請求項 5】 透明導電性の金属酸化物薄膜が、主としてインジウム金属酸化物 (In_2O_3) とスズ金属酸化物 (SnO_x 、ただし $1 \leq x \leq 2$) とからなることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の透明導電性積層体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、有機高分子成形物上に透明導電層を形成してなる透明導電性積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 高度情報化社会の到来と共に、光とエレクトロニクスの両方の特徴を利用した部品、機器の進歩は著しい。またマイクロコンピュータの飛躍的普及にとともに、コンピュータ周辺機器の革新はめざましい。

【0003】 これらのコンピュータ入力装置として低消費電力アナログ方式の透明タブレットの開発が進んでいる。この構成部品の一形態として、有機高分子成形物上に透明導電層を形成してなる透明導電性積層体が用いられる。

【0004】 そうした透明導電層としては、金属薄膜タイプ (Au 、 Pb 等)、金属酸化物薄膜タイプ (ITO 、 CTO 、 SnO_2 、 TiO_2 等)、多層薄膜タイプ ($\text{TiO}_x/\text{Ag}/\text{TiO}_x$ 等)等を用いることができる。

【0005】 そしてこれらの中でも透明性、導電性、機械特性等の基本特性は、金属酸化物薄膜タイプが優れている。さらに金属酸化物薄膜タイプの中でも、インジウム金属酸化物 (In_2O_3) とスズ金属酸化物とからなる ITO (Indium Tin Oxide) 膜は、透明性、導電性が特に優れており、さらに電極のパターン化が容易 (エッチング特性が優れている) などの特徴を有する点が優れている。

【0006】 ところで最近では薄膜形成技術の進歩により、耐熱性のあまりない有機高分子成形物上に透明導電層を形成できるようになった。中でもスパッタリング法は、長時間にわたって成膜が可能、長時間膜形成を行っても組成ずれがない、幅広化が容易などの特徴を有し、最も利用されている技術の一つである。そして上述の ITO 膜も、スパッタリング法で形成することができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 こうした透明導電性積層体においては、タッチパネル等の使用形態より、高い光線透過率、低消費電力実現のために $500 (\Omega/\square)$ ～ $700 (\Omega/\square)$ のシート抵抗値、高度の耐久性および信頼性が、例えば低消費電力アナログ方式透明デジタイザの入力素子等において要求されている。

【0008】 しかし、スパッタリング法により ITO 膜を形成してなる導電性積層体は、低消費電力アナログ方式透明タブレットの入力素子に用いた場合、低消費電力を達成するために必要なシート抵抗値である $500 (\Omega/\square)$ ～ $700 (\Omega/\square)$ を得るためには、透明導電層の比抵抗が低いため ITO 膜厚を $12 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ と非常に薄くする必要がある。

【0009】 このため透明導電層が不安定であり、耐環境劣化試験を行うとシート抵抗値が大幅に上昇するという実用上大きな課題がある。そこで本発明は、かかる現状に鑑みなされたもので、有機高分子成形物上に透明導電層を設けた耐久性および信頼性の優れた導電性積層体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明にかかる透明導電性の金属酸化物薄膜からなる透明導電層を、有機高分子成形物上に形成してなる透明導電性積層体は、透明導電層が、透明導電性の金属酸化物薄膜中に、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO から選ばれた少なくとも 1 種類の金属酸化物を、原子組成比で 0.5～2% 添加した物であることを特徴としている。

【0011】 本発明者らは、透明導電層の耐久性とその膜厚との関係を調べた。そして例えば ITO 膜においては、膜厚が 15 nm 以上を有していれば耐久性がよいことをみだした。しかしその場合には、シート抵抗値が $500 (\Omega/\square)$ 未満となり低消費電力アナログ方式透明デジタイザの入力素子には使用できないことが分かった。これは透明導電層の比抵抗の低さに起因する。

【0012】 ところが本発明にかかる透明導電層を用いた透明導電性積層体では、おどろくべきことに透明導電層中の自由電子濃度 N (キャリア濃度) を減少せしめ、比抵抗を光透過性をそこなうことなく高くすることができる。そのため、耐久性および信頼性の良好な膜厚まで、透明導電層の膜厚を厚くすることができ、耐久性を大幅に改善できる。

【0013】 すなわち透明導電性の金属酸化物薄膜に添

加する、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO から選ばれた少なくとも 1 種類の金属酸化物は、遊離または結合不完全な状態で透明導電層中に部分的に存在する酸素を吸着および／または結合し、自由電子濃度 N （キャリア濃度）および／またはキャリア移動度を減少し比抵抗を上昇せしめることにより、耐久性および信頼性の良好な膜厚まで厚くすることができる。さらに添加する金属酸化物自身も高い透明性を有し、透明導電層の光学特性をそこなわない。従って添加する金属酸化物の存在は、光線透過率をそこなうことなく透明導電層の耐久性および信頼性の面で有効となる。

【0014】ただし、ここに記した SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 ZnO は、各金属原子の酸化物であることを表しており、必ずしも化学量論的に完全な酸化物を表してはいない。つまり、光学特性を損なわない範囲の化学量論数を持つこれら酸化物を示している物である。

【0015】また本発明において添加する金属酸化物の含有率は、前述の比抵抗に対する効果および透明導電層自身の透明性維持の 2 点の兼ね合いから、原子組成で透明導電性層中に 0.5～2.0%が必要である。さらにこの比率は、0.8～1.5とすることがより好ましい。

【0016】また透明性、導電性、機械特性等の点から、透明導電性の金属酸化物薄膜は主として、インジウム金属酸化物（ In_2O_3 ）および／またはスズ金属酸化物（ SnO_x 、ただし $1 \leq x \leq 2$ ）からなるものであることが好ましい。

【0017】その際ITO膜の場合には、その膜厚は 15～25 nm が好ましく、特に 17～20 nm がより好ましい。これが 15 nm 未満の場合には、膜が不安定であるため耐久性および信頼性の改善の効果がない。また 25 nm を越えると透過率が低下したりして好ましくない。

【0018】本発明における有機高分子成形物を構成する有機高分子化合物としては、耐熱性を有する透明な有機高分子化合物であれば特に限定しないが、通常耐熱性としては 100℃以上、好ましくは 130℃以上のものである。

【0019】これには例えばポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリパラバン酸、ポリヒダントイン、ポリアリレートを始めとし、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリジアリルフタレート、ポリカーボネートなどのポリエステル系樹脂および芳香族ポリアミド、セルローストリアセテート等が挙げられる。もちろんこれらはホモポリマー、コポリマーとして、また単独またはブレンドとしても使用しうる。

【0020】かかる有機高分子化合物の成形物の形状は特に限定されるものではないが、通常、シート状、フィ

ルム状のものが好ましく、中でもフィルム状のものは巻取り可能であり、また連続生産が可能であるため、特に好ましい。さらに、フィルム状のものが使用される場合においては、フィルムの厚さは 6～500 μm が好ましく、さらには 12～200 μm が好ましい。

【0021】これらのフィルムまたはシートは、透明性を損なわない程度において顔料を添加したり、また表面加工、例えばサンドマット加工などを施してもよい。また、これらのフィルムまたはシートは、単独でもラミネートして用いてもよい。

【0022】さらに、透明導電層との密着性を向上させるため、透明導電層形成前に有機高分子成形物上に中間層を形成してもよい。この中間層としては、例えば有機硅素化合物、チタンアルキルエステル、ジルコニウムアルキルエステルなどの有機金属化合物の加水分解により形成された層が好ましく用いられる。あるいはこの中間層は、多層構成としても良い。

【0023】こうした中間層は、有機高分子成形物上に塗布後、乾燥し、加熱、イオンボンバードあるいは紫外線、 β 線、 γ 線などの放射線により硬化させる。その際中間層の塗布には、透明有機高分子成形物や塗工液の形状、性質に応じてドクターナイフ、バーコーター、グラビアロールコーター、カーテンコーター、ナイフコーターなどの公知の塗工機械を用いる塗工法、スプレー法、浸漬法などが用いられる。

【0024】そしてこの中間層の厚さとしては、10～100 nm が好ましく、特に 20～90 nm が好ましい。これが 10 nm 未満の場合には、連続層を形成しないため密着性などの向上効果がない。また 100 nm を越えると、クラックや剥離を生じたりして好ましくない。

【0025】また、本発明における導電性積層体の透明導電層上に、耐スクラッチ性を向上させるなどの目的のために保護層を積層させても良い。かかる保護層としては、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ta_2O_5 などの透明酸化物、 Si_3N_4 、 AlSiN などの窒化物あるいはアクリロニトリル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂、シアノエチル化ブルランなどのシアノエチル化多糖類などの透明な有機化合物重合体あるいは、有機硅素化合物、チタンアルキルエステル、ジルコニウムアルキルエステルなどの有機金属化合物などを用いることができる。かかる保護層の厚さは、透明導電層の特性を低下させない範囲で任意に設けることが可能である。

【0026】また、本発明における導電性積層体は、有機高分子成形物の両面に必要に応じて中間層を介して透明導電層を積層した構成にしてもよく、あるいは有機高分子成形物の片面に必要に応じて中間層を介して透明導電層を積層した構成において透明導電層を積層した面と反対面において、透明性を損なわない範囲で接着性、表

面硬度、光学特性などを改善する目的で、例えば前述した中間層や保護層と同種の層や、酸化物層、窒化物層、硫化物層、炭化物層や有機物層を設けても良い。

【0027】本発明の方法は、スパッタリング法に限定されず、他の公知の薄膜形成方法例えばイオンプレーティング法などにも適用することができるが、幅方向での制御性がよく、高速成膜が可能であるスパッタリング法が好ましい。

【0028】本発明で得られる導電性積層体は、低消費電力アナログ方式透明タブレットの入力素子に適しているだけでなく、例えばエレクトロルミネッセンス用電極、電子写真、帯電防止材料、面状発熱体、固体ディスプレイ、光メモリー、光電変換素子、光通信、光情報処理、太陽エネルギー利用材料などと広い用途を有する。

【0029】

【実施例 1～5、比較例 4～5】175 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム の両面に、有機硅化合物のブタノール、イソプロパノール混合アルコール水溶液（濃度 0.6 重量%）をバーコーターで塗布し、120℃で 1 分間乾燥した。乾燥後の膜厚は 30 nm であった。

【0030】このフィルムを直流式マグネトロンスパッタ装置内の基板保持装置に固定した。そしてスパッタターゲットとしては、まず酸化インジウムを主成分とする焼結体（ SnO_2 5wt%）よりなるターゲットを設置した。さらにそのターゲット上には、5 mm 角の酸化チタン（ TiO_2 ）のペレットも等間隔で配置した。

【0031】そして、真空度 2.7 mPa まで真空槽内を排気した。その後、 Ar/O_2 混合ガス（ O_2 1.5%）を槽内に導入し、真空度を 0.67 Pa に保った後、スパッタリング法により TiO_2 を含有し、550 nm での吸収率が 2.0% となる ITO の透明導電膜を形成した。ここで酸化チタンペレットの数を変えることで、 TiO_2 含有量を調整し、実施例 1～5 および比較例 4～5 のサンプルを得た。

【0032】そして得られたサンプルについて、ITO

膜の膜厚、 TiO_2 含有量、スパッタ直後のシート抵抗値、550 nm での光透過率、耐熱性、耐湿性、そして耐打鍵性（スイッチ寿命）を調べた。その結果を表 1 に示す。

【0033】ここで耐熱性は、90℃で 1000 時間の熱負荷をかける前後で抵抗値の変化を調べることにより行った。表 1 には、熱負荷後の抵抗値を熱負荷前の抵抗値で割った値を示す。

【0034】また耐湿性は、60℃、相対湿度 90% で 1000 時間の湿度負荷をかける前後での、抵抗値の変化を調べることにより行った。表 1 には、湿度負荷後の抵抗値を湿度負荷前の抵抗値で割った値を示す。

【0035】さらに耐打鍵性（スイッチ寿命）は、各サンプルについて導電面同士をスペーサにより 100 μm 間隔になるように対向させた透明スイッチを作製し、その耐久性を以下のようにして評価して行った。

【0036】まずは、先端が 7R のシリコンゴム製のロッド（重さ 200 g）を、連続的にソレノイドで透明スイッチ上に自由落下させた（繰り返し周波数 3 Hz）。その際に、ロッドが落下する毎にスイッチが押され、定電流電源により 1 mA の電流がスイッチに流れるようにして、透明スイッチが押された時のそのパルス状の波形をシンクロスコープにより観察しながら、スイッチ寿命を調べた。パルス状の波形が観測されなくなった時の押印回数をスイッチ寿命と定義する。

【0037】

【実施例 6】ポリエチレンテレフタレートフィルムの変わりに、厚み 125 μm のポリカーボネートフィルムを用いた以外は、実施例 2 と同じ条件で、透明導電性フィルムを作製して評価した。

【0038】

【比較例 1～3 および 6～9】酸化チタンペレットを用いない以外は、実施例 1～5 あるいは比較例 4～5 と同じ条件で、透明導電性フィルムを作製して評価した。

【0039】

【表 1】

		ITO 膜厚 (nm)	TiO ₂ 含有量	シート 抵抗値 (Ω/\square)	550nm 透過率 (%)	耐熱性	耐湿性	耐打鍵性 スイッチ寿命 (万回)
実 施 例	1	170	0.005	500	90	1.10	1.04	250
	2	170	0.008	540	90	1.10	1.02	250
	3	170	0.010	570	90	1.10	1.04	250
	4	170	0.015	630	89	1.10	1.03	250
	5	170	0.020	700	89	1.10	1.03	250
	6	170	0.008	530	90	1.10	1.03	250
比 較 例	1	120	0	600	90	2.00	1.50	100
	2	150	0	480	90	1.20	1.10	150
	3	170	0	420	89	1.10	1.05	250
	4	170	0.002	460	89	1.10	1.03	250
	5	170	0.023	740	88	1.10	1.04	250
	6	190	0	380	89	1.10	1.04	250
	7	230	0	310	89	1.05	1.01	250
	8	250	0	290	87	1.06	0.99	250
	9	270	0	270	86	1.03	1.02	250

【0040】

【発明の効果】表1にも示したように、本発明によれば好ましいシート抵抗値が得られ、なおかつ透過率、耐熱性、耐湿性、さらに耐打鍵性にも優れた透明導電性積層

体を、有機高分子形成物上に透明導電層を設けた構成において得ることができる。こうした透明導電性積層体は、低消費電力アナログ方式透明デジタイザの入力素子用等に変有用な物である。

【手続補正書】

【提出日】平成5年8月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】

【表1】

		ITO 膜厚 (nm)	TiO ₂ 含有量	シート 抵抗値 (Ω/\square)	550nm 透過率 (%)	耐熱性	耐湿性	耐打鍵性 寿命 (万回)
実 施 例	1	17	0.005	500	90	1.10	1.04	250
	2	17	0.008	540	90	1.10	1.02	250
	3	17	0.010	570	90	1.10	1.04	250
	4	17	0.015	630	89	1.10	1.03	250
	5	17	0.020	700	89	1.10	1.03	250
	6	17	0.008	530	90	1.10	1.03	250
比 較 例	1	12	0	600	90	2.00	1.50	100
	2	15	0	480	90	1.20	1.10	150
	3	17	0	420	89	1.10	1.05	250
	4	17	0.002	460	89	1.10	1.03	250
	5	17	0.023	740	88	1.10	1.04	250
	6	19	0	380	89	1.10	1.04	250
	7	23	0	310	89	1.05	1.01	250
	8	25	0	290	87	1.06	0.99	250
	9	27	0	270	86	1.03	1.02	250

フロントページの続き

(72) 発明者 谷田部 俊明
 東京都日野市旭が丘 4 丁目 3 番 2 号 帝人
 株式会社東京研究センター内